

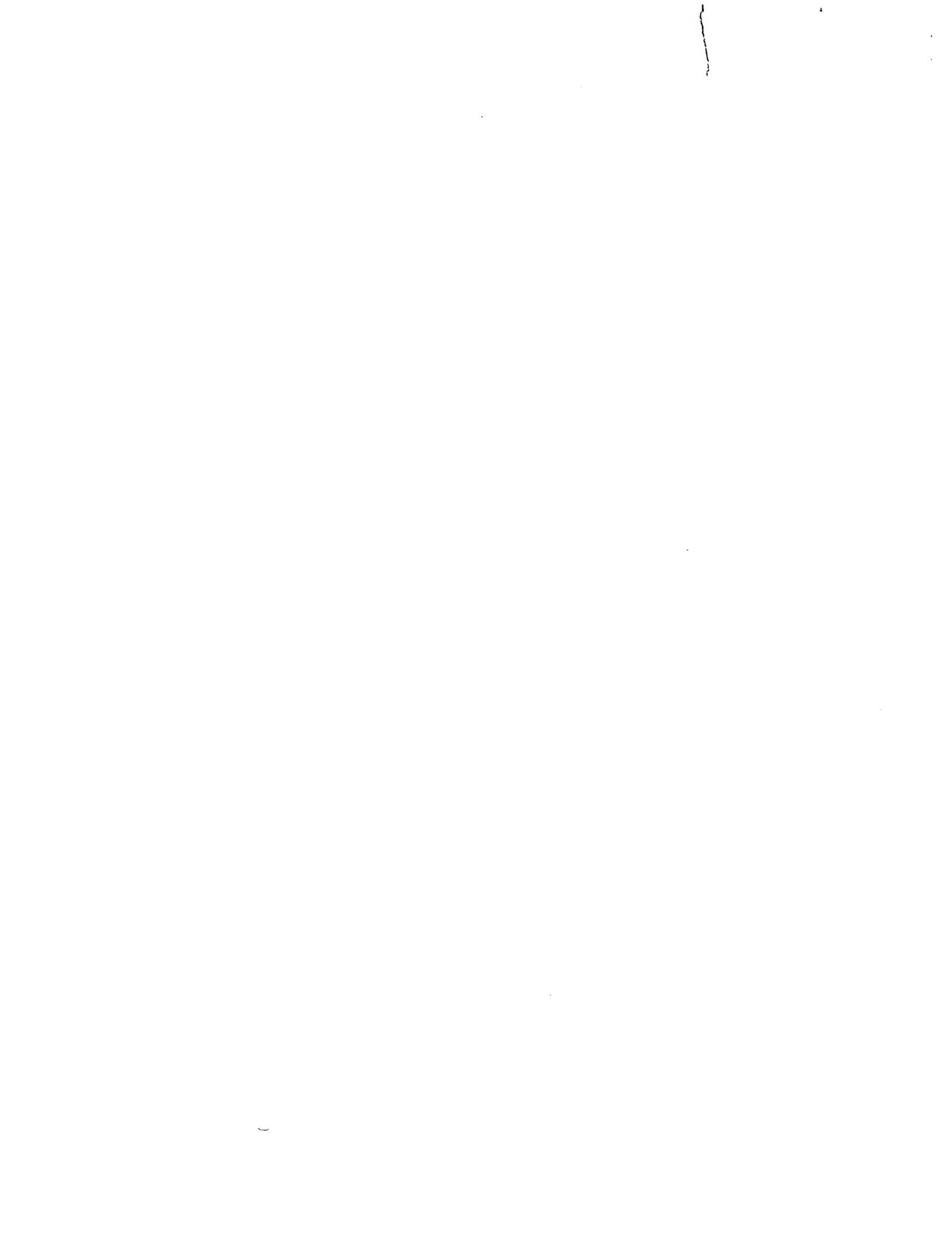
**Repulpable adhesive produced by emulsion polymerization of a mixture of (meth)acrylate esters, vinyl esters, unsaturated mono- or dicarboxylic acids and hydroxyalkyl (meth)acrylates or polyethylene oxide acrylates**

Veröffentlichungsnr. (Sek.) DE19914997  
Veröffentlichungsdatum : 2000-10-26  
Erfinder : BECKER RICHARD (DE); WEISSGERBER RUDOLF (DE)  
Anmelder : WACKER CHEMIE GMBH (DE)  
Veröffentlichungsnummer :  DE19914997  
Aktenzeichen:  
(EPIDOS-INPADOC-normiert) DE19991014997 19990401  
Prioritätsaktenzeichen:  
(EPIDOS-INPADOC-normiert) DE19991014997 19990401  
Klassifikationssymbol (IPC) : C09J133/04; C09J131/02; C09J133/26; C09J7/02; G09F3/02  
Klassifikationssymbol (EC) : C09J7/04B6, C08F220/18, C09D133/06B4  
Korrespondierende Patentschriften

**Bibliographische Daten**

Repulpable adhesive obtainable by emulsion polymerization of the following monomers with a radical initiator in an aqueous medium containing an emulsifier: (a) (meth)acrylate esters of alcohols; (b) vinyl esters of aliphatic carboxylic acids; (c) ethylenically unsaturated mono- or dicarboxylic acids; (d) 1-4C hydroxyalkyl (meth)acrylates or polyethylene oxide acrylates; and (e) (meth)acrylamide. Repulpable adhesive is obtainable by emulsion polymerization of the following monomers with a radical initiator in an aqueous medium containing an emulsifier: (a) 53-88 wt.% (meth)acrylate esters of alcohols containing 1-8 carbon (C) atoms; (b) 10-45 wt.% vinyl esters of aliphatic carboxylic acids containing 1-10 C atoms; (c) 1-10 wt.% ethylenically unsaturated mono- or dicarboxylic acids; (d) 1-10 wt.% 1-4C hydroxyalkyl (meth)acrylates or polyethylene oxide acrylates; and (e) 0-10 wt.% (meth)acrylamide.

Daten aus der [esp@cenet](mailto:esp@cenet) Datenbank - - I2





(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
**DE 199 14 997 A 1**

(51) Int. Cl. 7:  
**C 09 J 133/04**  
C 09 J 131/02  
C 09 J 133/26  
C 09 J 7/02  
// G09F 3/02

(21) Aktenzeichen: 199 14 997 6  
(22) Anmeldetag: 1. 4. 1999  
(43) Offenlegungstag: 26. 10. 2000

(71) Anmelder:  
Wacker-Chemie GmbH, 81737 München, DE

(72) Erfinder:  
Weissgerber, Rudolf, Dipl.-Chem. Dr., 84489 Burghausen, DE; Becker, Richard, Dipl.-Chem. Dr., 84547 Emmerting, DE

(56) Entgegenhaltungen:  
DE 41 41 168 A1  
DE 40 07 637 A1  
EP 06 61 302 A1  
WPIDS: AN 89-203164/18 zu JP 01141970 A;

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- (54) Repulpierbarer Haftklebstoff mit hoher Kohäsion  
(57) Gegenstand der Erfindung sind repulpierbare Haftklebstoffe mit verbesserter Kohäsion erhältlich durch Emulsionspolymerisation von  
a) 53 bis 88 Gew-% eines oder mehrerer Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure von Alkoholen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen;  
b) 10 bis 45 Gew-% eines oder mehrerer Vinylester von aliphatischen Carbonsäuren mit 1 bis 10 C-Atomen,  
c) 1 bis 10 Gew-% eines oder mehrerer Comonomere aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Mono- oder Di-carbonsäuren,  
d) 1 bis 10 Gew-% eines oder mehrerer Comonomere aus der Gruppe Hydroxyalkyl(meth)acrylate mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und der Polyethylenoxidhaltige Acrylate,  
e) 0 bis 10 Gew-% eines oder mehrerer Comonomere aus der Gruppe umfassend Acrylsäureamid und Methacrylsäureamid, mittels Radikalinitiatoren in wässriger Phase in Gegenwart von Emulgatoren und gegebenenfalls weiterer Zusatzstoffe, wobei die Anteile in Gew-% auf das Gesamtgewicht der Comonomere bezogen sind und sich auf 100% aufaddieren.

**DE 199 14 997 A 1**

**DE 199 14 997 A 1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft repulpierbare Haftklebstoffe mit verbesserter Kohäsion sowie deren Verwendung zur Herstellung von Papieretiketten.

5 Altpapier wird in hohem Prozentsatz gesammelt und wiederverwertet. Das Altpapier enthält dabei eine Reihe von nicht aus Zellulose bestehenden "Verunreinigungen" wie zum Beispiel Klebebänder und Klebstoff-Filme. Zum Recycling wird das gesammelte Altpapier in einem Pulper (Zerfaserer) in Wasser, bei einem neutralen bis alkalischen pH-Wert, durch mechanische Einwirkung möglichst bis zu den einzelnen Zellulosefasern zerlegt. Anschließend erfolgt die Reinigung in einem mehrstufigen Prozeß mit dem Ziel einen möglichst reinen Brei aus Zellulosefasern zu erhalten, der störungsfrei auf der Papiermaschine eingesetzt werden kann.

10 Bei der Verarbeitung von aus Altpapier gewonnenen Faserbreien auf schnellaufenden Papiermaschinen kommt es dabei immer wieder zu Störungen durch die Bildung von sogenannten "Stickies", beispielsweise aufgrund der Reste von Haftkleberschichten von Etiketten, die beim Aufbereitungsprozeß nicht abgetrennt worden sind. Unter "Stickies" versteht man dabei Brocken bzw. Zusammenballungen von bevorzugt eigenklebrigen Polymeren, die sich im neu hergestellten Papier durch "fettige" Flecken und Verklebungen von einzelnen Bogen bemerkbar machen. Weiter lagern sich Stickies beispielsweise auf Rollen und Sieben der Papiermaschinen ab und führen dadurch zu Störungen im Betriebsablauf, beispielsweise zu Bahnabrissen. Beides verursacht hohe Kosten. Die zunehmende Einführung von geschlossenen Wasserkreisläufen bei der Altpapieraufbereitung und die zunehmende Menge an Klebstoffanteilen im Altpapier, speziell an Haftklebstoffen durch weitere Verbreitung von haftklebenden Papieretiketten, haben in den letzten Jahren zu einer wesentlichen Verschärfung des Sticky-Problems geführt. Es werden deshalb repulpierbare Haftklebstoffe gesucht, welche sich beispielsweise mittels Flotation aus der Pulpé abtrennen lassen.

15 So beschreibt die WO-A 93/08239 einen repulpierbaren Haftklebstoff aus 55 bis 90% Alkylacrylat copolymerisiert mit 10 bis 20% einer Mischung aus Acrylsäure und Methacrylsäure, wobei ein Teil der Polymerisation in Anwesenheit eines Molekulargewichtsreglers durchgeführt wird. Zur Verbesserung der Kohäsion wird der Einsatz von Vernetzern vorgeschlagen. Nachteilig ist, daß aufgrund des hohen Anteils an carboxylfunktionellem Comonomeren eine sehr hochviskose Dispersion entsteht (E-15: 7000 mPas bei 50% Feststoffgehalt).

20 Die WO-A 94/0355 beschreibt einen repulpierbaren Haftklebstoff auf Basis einer Mischung aus alkalilöslicher Haftklebstoffdispersion und eines nicht-alkalilöslichen Polymerlates. Nachteil dieses Haftklebstoffes ist, daß zwei Polymerdispersionen hergestellt werden müssen und daß der Haftklebstoff nur unter alkalischen Bedingungen löslich ist.

25 30 In der WO-A 94/17998 wird als Alternative zu carboxylfunktionellen Copolymeren ein Haftkleber auf der Basis eines Copolymerisats aus 55 bis 90% Alkylacrylat, 10 bis 20% Hydroxyethylmethacrylat, 0 bis 30% Vinylester und 0 bis 30% Methylacrylat empfohlen. Nachteilig ist dabei, daß die Polymerdispersionen aufgrund des hohen Hydroxyethylmethacrylat-Anteils einen starken Viskositätsanstieg bei Lagerung zeigen.

35 Die WO-A 95/27016 betrifft Haftklebstoffe bestehend aus elastomeren Micropartikeln und einer in Wasser dispergierten Polymerkomponente. Nachteil ist, daß die beiden Polymerkomponenten getrennt hergestellt werden müssen, was einen hohen technischen Aufwand bedeutet.

40 Aus der EP-A 532013 sind wasserlösliche Haftkleber bekannt auf der Basis von Copolymerisaten von Alkoxyethylacrylat, Styrolsulfonsäuresalzen und eines Acrylsäure-Caprolacton-Addukts. Der Haftklebstoff ist auch bei niedrigem pH-Wert um 3 wasserlöslich und zeigt ausreichenden Tack, so daß kein oder nur wenig Weichmacher eingesetzt werden muß.

45 Die EP-A 576128 betrifft eine repulpierbare Haftkleber-Zusammensetzung aus einem carboxylgruppenreichen Polymeranteil und einem Polymeranteil mit wenig Carboxylgruppen. Die Polymeren können in einer Zweistufenpolymerisation erhalten werden, bei der zunächst das Polymer mit dem geringen Anteil an Carboxylgruppen hergestellt wird und dann mit einem Monomergemisch, das einen hohen Anteil an carboxylgruppenhaltigen Comonomeren enthält, darauf aufpolymerisiert wird.

50 Die EP-A 621290 beschreibt die Herstellung von redispergierbaren Haftklebstoffen, wobei zur Verbesserung der Kohäsion die Erhöhung des Molekulargewichts der Polymerisate vorgeschlagen wird, und zur Verbesserung der Repulpierbarkeit in Gegenwart von Polyalkylenoxid-haltigen Weichmachern polymerisiert wird.

55 In der US-A 5326644 wird empfohlen, repulpierbare Haftkleber mit carboxylfunktionellen Monomereinheiten durch solche mit hydroxylalkylfunktionellen Monomereinheiten zu ersetzen, wobei zur Erhöhung der Dispergierbarkeit Anteile von mehr als 15% an hydroxylalkylfunktionellen Comonomeren empfohlen werden. Zur Verbesserung der Kohäsion wird die Verwendung von Vernetzern empfohlen.

60 Der Erfundung lag die Aufgabe zugrunde, wasser- oder alkali-dispergierbare Polymerisate zu Verfügung zu stellen, die als Haftklebstoffe eingesetzt werden können. Diese Haftklebstoffe sollten außerdem eine hohe Oberflächenklebrigkeit, vor allem gegenüber Papier aufweisen und eine hohe innere Festigkeit (Kohäsion) auch bei erhöhter Temperatur besitzen. Dies ist notwendig, um etwa Haftklebeetiketten in Laserdruckern beschriften zu können. Weiterhin muß der Haftklebstoff eine niedrige Viskosität bei hohem Feststoffgehalt aufweisen, um auf modernen Auftragsmaschinen mit hoher Geschwindigkeit aufgetragen werden zu können.

Gegenstand der Erfindung sind repulpierbare Haftklebstoffe mit verbesserter Kohäsion erhältlich durch Emulsionspolymerisation von

- a) 53 bis 88 Gew.-% eines oder mehrerer Ester der Acrylsäure von Alkoholen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,
- b) 10 bis 45 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylester von aliphatischen Carbonsäuren mit 1 bis 10 C-Atomen,
- c) 1 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Comonomere aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren,
- d) 1 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Comonomere aus der Gruppe Hydroxyalkyl(meth)acrylate mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und der Polyethylenoxidhaltige Acrylate,
- e) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Comonomere aus der Gruppe umfassend Acrylsäureamid und Methacryl-

säureamid, mittels Radikalinitiatoren in wäßriger Phase in Gegenwart von Emulgatoren und gegebenenfalls weiterer Zusatzstoffe, wobei die Anteile in Gew.-% auf das Gesamtgewicht der Comonomere bezogen sind und sich auf 100% aufaddieren.

Beispiele für geeignete Alkylacrylate a) sind Methylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Iso-Octylacrylat oder deren Gemische. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Comonomer a) 70 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere.

Beispiele für geeignete Vinylester b) sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylpivalat und die Versaticsäure-Vinylester Veo-Va9<sup>R</sup> und VeoVa10<sup>R</sup> (Handelsprodukte der Fa. Shell). Bevorzugt wird Vinylacetat eingesetzt. Vorzugsweise werden 15 bis 30 Gew.-% Vinylester b) copolymerisiert.

Geeignete Comonomere c) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, vorzugsweise Acrylsäure und Methacrylsäure. Der Anteil an Comonomer c) beträgt bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%.

Als Comonomer d) bevorzugt sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat. Der Anteil an Comonomer d) beträgt bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%.

Vorzugsweise wird mit einem Anteil Comonomere e) copolymerisiert. Insbesondere werden 0.1 bis 1 Gew.-% Acrylamid und/oder Methacrylamid copolymerisiert.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt die Summe der Anteile der Comonomeren c) und d) sowie gegebenenfalls e) nicht mehr als 15 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 10 Gew.-%.

Die Monomerauswahl bzw. die Auswahl der Gewichtsanteile der Comonomere erfolgt dabei so, daß die durch Emulsionspolymerisation erhältlichen Copolymerivate eine Glasübergangstemperatur Tg von -55°C bis -15°C aufweisen. Die Glasübergangstemperatur Tg der Polymerivate kann in bekannter Weise mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt werden. Die Tg kann auch mittels der Fox-Gleichung näherungsweise vorausberechnet werden. Nach Fox T.G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, page 123 (1956) gilt:  $1/Tg = x_1/Tg_1 + x_2/Tg_2 + \dots + x_n/Tg_n$ , wobei  $x_n$  für den Massenbruch (Gew.-%/100) des Monomers n steht, und Tg<sub>n</sub> die Glasübergangstemperatur in Grad Kelvin des Homopolymers des Monomer n ist. Tg-Werte für Homopolymerivate sind in Polymer Handbook 2nd Edition, J. Wiley & Sons, New York (1975) aufgeführt.

Die Herstellung der Copolymerivate erfolgt mittels Emulsionspolymerisation in wäßriger Phase im allgemeinen bei einer Temperatur von 20°C bis 100°C und unter Atmosphärendruck. Die Polymerisation kann diskontinuierlich oder kontinuierlich, mit oder ohne Verwendung von Saatlatices, unter Vorlage aller oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches oder unter teilweiser Vorlage und Nachdosierung der oder einzelner Bestandteile des Reaktionsgemisches oder nach dem Dosierverfahren ohne Vorlage durchgeführt werden.

Bevorzugt wird ein Semi-Batch-Verfahren; bei dem ein Teil der Monomeren zusammen mit Emulgator in den Polymerisationskessel eingebracht wird und der Rest der Monomeren in Form einer Voremulsion oder getrennt zusammen mit einer wäßrigen Emulgatorlösung unter gleichzeitiger Dosierung von Initiatoren während der Polymerisation zugegeben werden. Bevorzugt werden 5 bis 20 Gew.-% der Monomeren vorgelegt und der Rest zudosiert.

Die Polymerisation erfolgt in Gegenwart von für die Emulsionspolymerisation bekannten Emulgatoren, die sowohl aus ionischen als auch nicht-ionischen Komponenten oder bevorzugt einer Kombination beider Typen bestehen kann. Insbesondere können dies sein: Blockcopolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid, ethoxylierte Alkylphenole, ethoxylierte Fettalkohole, sowie Alkali- und Ammoniumsalze von langketigen Alkylsulfaten (C<sub>8</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylrest), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole und ethoxylierter Alkylphenole, von Alkylsulfonsäuren und von Alkylarylsulfonatsäuren. Vorzugsweise werden 0.1 bis 5 Gew.-% Emulgator, bezogen auf die Comonomere, eingesetzt.

Die Initiierung erfolgt mittels der üblichen wasserlöslichen Radikalbildner, die vorzugsweise in Mengen von 0.01 bis 3.0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Alkylhydroperoxide wie tert.-Butylhydroperoxid, Ammonium-, Natrium- und Kaliumperoxodisulfat, sowie Wasserstoffperoxid und Azoverbindungen. Gegebenenfalls können die genannten radikalischen Initiatoren auch in bekannter Weise mit 0.01 bis 0.5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, Reduktionsmittel kombiniert werden. Geeignet sind zum Beispiel Formaldehydsulfoxylat-Salze, Hydroxymethansulfonat oder Ascorbinsäure. Bei der Redoxinitierung werden dabei vorzugsweise einer oder beide Redox-Katalysatorkomponenten während der Polymerisation dosiert.

Der für die Polymerisation gewünschte pH-Bereich, der im allgemeinen zwischen 2.5 und 10, vorzugsweise 3 und 8 liegt, kann in bekannter Weise durch Säuren, Basen oder übliche Puffersalze wie Alkaliphosphate, Alkaliacetate oder Alkalicarbonate eingestellt werden. Zur Molekulargewichtseinstellung können bei der Polymerisation die üblicherweise verwendeten Regler, zum Beispiel Mercaptane, Aldehyde und Chlorkohlenwasserstoffe, im allgemeinen in einer Menge von bis zu 2 Gew.-%, bezogen auf den Comonomeranteil, zugesetzt werden. Zur Erhöhung des Molekulargewichts können difunktionelle Monomere wie Dibutylacrylat, Divinyladipat, Divinylbenzol, zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Haftklebstoffe haben im Vergleich zu herkömmlichen Systemen einen deutlich höheren Anteil an Vinylresten, wodurch neben der Wasserempfindlichkeit überraschenderweise auch die Kohäsion der Polymeren, selbst bei erhöhter Temperatur, deutlich verbessert wird. Weiterhin lässt sich wegen des Vinylacetat-Gehalts auch der Anteil der funktionellen, wasserlöslichen Comonomere im Vergleich zum im Stand der Technik genannten Systemen reduzieren, was eine vergleichsweise geringe Viskosität beim hohen Feststoffgehalt zur Folge hat.

Die Haftklebstoffe eignen sich zur Herstellung von Klebebändern und insbesondere zur Herstellung von repulpierbaren Papieretiketten. Der Haftklebstoff, welcher gegebenenfalls noch Tackifier, Verarbeitungshilfsmittel wie Entschäumer oder Netzmittel, oder externe Vernetzer enthält, kann dabei in Form der wäßrigen Dispersion mit einem bevorzugten Festgehalt von 50 bis 75 Gew.-%, oder als Schmelze aufgetragen werden. Als Papierträger können die, speziell für die Etikettenherstellung gängigen, ungestrichenen oder gestrichenen Papiersorten eingesetzt werden. Die Dicke der Haftkleberschicht ist beliebig und beträgt vorzugsweise 10 bis 40 µm, besonders bevorzugt 10 bis 25 µm, jeweils trocken.

Das Aufbringen der Haftkleberschicht erfolgt in üblicher Weise, beispielsweise mittels Rakel oder Walzenauftrag, oder durch Beschichten eines Trennmaterials, vorzugsweise silikonisiertes Trennpapier, mit dem Haftklebstoff, gegebenenfalls Trocknung bei vorzugsweise 50°C bis 200°C, oder Strahlenvernetzung. Wenn nötig, wird beim anschließenden

# DE 199 14 997 A 1

Aufwickeln des erhaltenen Papierverbundmaterials ein Abdeck- bzw. Trennmaterial, vorzugsweise silikonisiertes Trennpapier zugeführt.

Die mit dem Klebstoff ausgerüsteten repulpierbaren Papieretiketten können in kaltem Wasser und/oder gegebenenfalls warmer Alkalilösung dispergiert, und der Klebstoff durch Flotation abgetrennt werden. Dadurch ist die Rückgewinnung von Papierfasern ohne Verunreinigung von Klebstoffteilchen, die zu sogenannten Stickies führen können, möglich.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung.

## Herstellung der Haftklebstoffe:

10

### Beispiel 1

In einem 21-Polymerisationsgefäß mit heizbarem Mantel, Rückflußkühler und rührbarem Zutropfgefäß wurden 207 g Wasser, 3.4 g Acrylamid (30%-ige wäßrige Lösung), 3.3 g Acrylsäure, 4 g Fettalkoholpolyglykolether (40%-ige wäßrige Lösung), 1.3 g Nonylphenolpolyglykolethersulfat (35%-ige wäßrige Lösung), 4.8 g Vinylsulfonat (25%-ige wäßrige Lösung), 52 g Butylacrylat und 46 mg Dodecylmercaptan zugegeben und durch Röhren unter Stickstoffspülung emulgiert. Der pH-Wert wurde mit wäßriger Ammoniaklösung auf 3.7 eingestellt und auf 50°C aufgeheizt.

Nachdem die Temperatur erreicht war, wurden 70 ml einer 3%-igen wäßrigen Lösung von Kaliumperoxodisulfat und gleichzeitig 70 ml einer 1.5%-igen wäßrigen Lösung von Natriumformaldehydsulfat über einen Zeitraum von 5 Stunden zudosiert. Nachdem die Polymerisation gestartet war, wurde ein Monomerengemisch in Form einer Voremulsion zudosiert. Das Monomerengemisch hatte folgende Zusammensetzung: 428 g Wasser, 27 g Acrylsäure, 31 g Hydroxyethylacrylat, 54 g Nonylphenolpolyglykolethersulfat, 307 g Butylacrylat, 307 g Ethylhexylacrylat, 117 g Vinylacetat und 0.2 g Dodecylmercaptan. Die Monomerenmischung wurde innerhalb von 4 Stunden zudosiert.

Man erhielt eine stabile, rückstandsfreie Kunststoffdispersion mit einer Viskosität von 980 mPas, einem Feststoffgehalt von 50.5% und folgender Polymerzusammensetzung: 38.5 Gew.-% Ethylhexylacrylat, 38.5 Gew.-% Butylacrylat, 14.8 Gew.-% Vinylacetat, 3.9 Gew.-% Acrylsäure, 3.9 Gew.-% Hydroxyethylacrylat, 0.4 Gew.-% Acrylamid.

## Vergleichsbeispiel 1

In einem 21-Polymerisationsgefäß mit heizbarem Mantel, Rückflußkühler und rührbarem Zutropfgefäß wurden 202 g Wasser, 3.1 g Acrylamid (30%-ige wäßrige Lösung), 3.1 g Acrylsäure, 5.3 g Fettalkoholpolyglykolether (40%-ige wäßrige Lösung), 0.8 g Nonylphenolpolyglykolethersulfat (35%-ige wäßrige Lösung), 4.3 g Vinylsulfonat (25%-ige wäßrige Lösung), 46.8 g Ethylhexylacrylat und 42 mg Dodecylmercaptan zugegeben und durch Röhren unter Stickstoffspülung emulgiert. Der pH-Wert wurde mit wäßriger Ammoniaklösung auf 3.5 eingestellt und auf 50°C aufgeheizt.

Nachdem die Temperatur erreicht war, wurden 42 ml einer 3%-igen wäßrigen Lösung von Kaliumperoxodisulfat und gleichzeitig 42 ml einer 1.5%-igen wäßrigen Lösung von Natriumformaldehydsulfat über einen Zeitraum von 7 Stunden zudosiert. Nach dem Start der Polymerisation wurde ein Monomerengemisch in Form einer Voremulsion zudosiert. Das Monomerengemisch hat folgende Zusammensetzung: 169 g Wasser, 15.6 g Acrylsäure, 35.5 g Hydroxyethylacrylat, 50.7 g Nonylphenolpolyglykolethersulfat, 622 g Ethylhexylacrylat, 41.9 g Vinylacetat und 0.2 g Dodecylmercaptan. Die Monomerenmischung wurde innerhalb von 6 Stunden zudosiert.

Man erhielt eine stabile, rückstandsfreie Kunststoffdispersion mit einer Viskosität von 7900 mPas, einem Feststoffgehalt von 60.5% und folgender Polymerzusammensetzung: 87.1 Gew.-% Ethylhexylacrylat, 5.5 Gew.-% Vinylacetat, 4.6 Gew.-% Hydroxyethylacrylat, 2.4 Gew.-% Acrylsäure, 0.4 Gew.-% Acrylamid.

## Beispiel 2

45

Die Herstellung der Polymerdispersion erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben, mit dem Unterschied, daß die Monomersierlösung folgende Zusammensetzung hatte: 383 g Wasser, 28 g Acrylsäure, 32 g Hydroxyethylacrylat, 55 g Nonylphenolpolyglykolethersulfat, 591 g Ethylhexylacrylat, 120 g Vinylacetat und 0.2 g Dodecylmercaptan.

Man erhielt eine stabile, rückstandsfreie Kunststoffdispersion mit einer Viskosität von 4000 mPas, einem Feststoffgehalt von 50% und folgender Polymerzusammensetzung: 75.9 Gew.-% Ethylhexylacrylat, 15.5 Gew.-% Vinylacetat, 4.1 Gew.-% Hydroxyethylacrylat, 4.1 Gew.-% Acrylsäure, 0.4 Gew.-% Acrylamid.

## Anwendungstechnische Prüfung der Haftklebstoffe

55

### a) Oberflächenklebrigkeit

Ein 20 cm langer und 2.5 cm breiter Klebestreifen (Trägermaterial: polymerweichmacherhaltiges PVC, 0.1 mm dick) wurde in Form einer "Schlaufe" senkrecht hängend mit der Klebstoffschicht nach außen in den oberen Backen einer Zugprüfmaschine eingespannt. Anschließend wurde die "Schlaufe" durch Zusammenfahren der beiden Bakken der Zugprüfmaschine senkrecht mit einer Geschwindigkeit von 100 mm/Minute auf eine waagrecht befestigte, sorgfältig gereinigte Glasplatte ohne Druckanwendung in einer Länge von etwa 3 cm aufgelegt. Danach erfolgte sofort mit gleicher Geschwindigkeit der Abzug des Klebestreifens von der Glasoberfläche. Die höchste für das Abziehen der "Schlaufe" benötigte Kraft wird als Maß für die Oberflächenklebrigkeit hergenommen. Der angegebene Wert ist der Mittelwert aus fünf Einzelmessungen, wobei jedesmal ein frischer Klebestreifen und eine frische Glasoberfläche verwendet wurden.

65

### b) Schälfestigkeit (Klebkraft)

Ein 20 cm langer und 2.5 cm breiter Klebestreifen wurde von einem Ende ausgehend in einer Länge von ca. 12 cm auf eine sorgfältig gereinigte Kristallglasplatte blasenfrei aufgelegt.

Durch 5-maliges Walzen mit einer 2,2 kg schweren, mit Silicongummi überzogenen Stahlwalze wurde der Klebe-

# DE 199 14 997 A 1

streifen angedrückt. Nach 8-minütiger bzw. 24-stündiger Lagerung im Klimaraum bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit wurde der Klebestreifen mit einer Geschwindigkeit von 300 mm/Minute im 180° Winkel über eine Länge von 5 cm abgezogen. Die dazu benötigte durchschnittliche Kraft wurde gemessen. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus jeweils 5 Einzelmessungen.

c) Scherstandfestigkeit

Ein 5 cm langer und 2.5 cm breiter Klebestreifen wurde mit einer Fläche von  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$  so auf eine sorgfältig gereinigte Glasplatte blasenfrei aufgelegt, daß das restliche Stück des Klebestreifens über den Rand der Glasplatte hinausragte. Der Streifen wurde durch Anwalzen (5 mal hin und her) mit einer mit Silicongummi überzogenen 2.2 kg schweren Stahlwalze angedrückt. Nach einer Verklebungszeit von 8 Minuten wurde die Glasplatte so in einem Winkel von 2° zur Senkrechten (um Schälkräfte sicher auszuschließen) in einer Halterung befestigt, daß das freie Ende des Klebestreifens nach unten hing. An diesem Ende wurde ein Gewicht von 2 kg frei hängend befestigt. Das freie Ende des Klebestreifens und die Rückseite der Glasplatte schlossen einen Winkel von 178° ein. Gemessen wurde die Zeit bis sich der Klebestreifen unter dem Zug des Gewichtes von der Glasplatte löste. Die Messung wurde im Klimaraum bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus jeweils 3 Einzelmessungen.

Die Messung wurde außerdem bei 50°C mit einem Gewicht von 1 kg wiederholt.

Die geprüften Klebstoffdispersionen wurden für alle Messungen mit einem Rakel in einer solchen Dicke auf die Trägerfolien aufgezogen, daß nach dem Trocknen eine gleichmäßige Polymerisatschicht von 24 bis 26 g/m<sup>2</sup> zurückblieb:

d) Repulpierbarkeit

Die Dispersion wurde durch Zugabe von 2 g einer 33%-igen Lösung von Helizarin-Blau zu 100 g Dispersion eingefärbt. Dann wurde damit ein Polymerfilm mit einer Schichtdicke von ca. 24 µm so hergestellt, daß die Dispersion mit Hilfe eines Filmrakels auf Silikon-Dehäsvpapieres aufgetragen wurde und anschließend für 15 Minuten bei 70°C getrocknet wurde. Danach wurde der Polymerfilm auf Etikettenpapier (80 g/m<sup>2</sup>, Vellum) überkaschiert.

Zur Nachstellung des Repulpingprozesses wurden 250 g Wasser in einem Küchen-Mixer (Moulinex Blender, Modell D 70) vorgelegt und 4 g beschichtetes Etikettenpapier, das angefeuchtet und grob (ca.  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ ) zerkleinert wurde, zugegeben und im Mixer bei Stufe I 20 Minuten feinzerkleinert. Die entstandene Pulpe wurde mit Wasser auf 400 g aufgefüllt und mit einem schnelllaufenden Flügelührer (2000 UpM, 1 Min.) homogenisiert. Danach wurden 3 ml der Pulpe entnommen und auf einem saugenden Papier im Bereich von ca.  $4 \times 4 \text{ cm}^2$  verteilt. Anschließend ließ man bei 70°C trocknen und beurteilte die Größe der angefärbten Klebstoffpartikel mit der Beurteilungs-

skala aus Tabelle 1.

Tabelle 1

Beurteilungsskala Repulpierbarkeit

| Note | Beurteilung | Partikelgröße [mm] | Anteil [%] |
|------|-------------|--------------------|------------|
| 1    | sehr fein   | < 0.5              | > 90       |
| 2    | fein        | < 1                | > 90       |
| 3    | mittel      | < 2                | > 90       |
| 4    | grob        | < 3                | > 90       |
| 5    | sehr grob   | > 3                | > 10       |

In der folgenden Meßwerttabelle 2 sind die Ergebnisse der Prüfungen von Wärmeschälstandfestigkeit, Oberflächenklebrigkeit, Schälfestigkeit (Klebkraft) und Scherstandfestigkeit von mit den erfundungsgemäßen Haftklebstoffen hergestellten haftklebenden Beschichtungen angegeben.

Die Meßergebnisse von Vergleichsbeispiel 1 zeigen, daß bei zu niederem Vinylacetatgehalt die Repulpierbarkeit verloren geht und zusätzlich die Kohäsion, insbesondere bei erhöhter Temperatur stark abnimmt.

Tabelle 2

Ergebnisse

|                                   | Bsp. 1 | V.bsp. 1 | Bsp. 2 |
|-----------------------------------|--------|----------|--------|
| Oberflächenklebrigkeit [N/2,5 cm] | 5.8    | 9        | 8.3    |
| Schälfestigkeit 8 min [N/2,5 cm]  | 4.8    | 8.5      | 8.8    |
| Schälfestigkeit 24 h [N/2,5 cm]   | 10     | 13       | 16.9   |
| Scherstandfestigkeit 23°C [min]   | > 5000 | 300      | > 2300 |
| Scherstandfestigkeit 50°C [min]   | > 5000 | 1000     | > 2300 |
| Repulpierbarkeit                  | 1      | 5        | 1      |

Patentansprüche

1. Repulpierbare Haftklebstoffe mit verbesserter Kohäsion erhältlich durch Emulsionspolymerisation von
  - a) 53 bis 88 Gew.-% eines oder mehrerer Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure von Alkoholen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,
  - b) 10 bis 45 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylester von aliphatischen Carbonsäuren mit 1 bis 10 C-Atomen,
  - c) 1 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Comonomere aus der Gruppe der ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren,
  - d) 1 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Comonomere aus der Gruppe Hydroxyalkyl(meth)acrylate mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest und der Polyethylenoxidhaltige Acrylate,
  - e) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Comonomere aus der Gruppe umfassend Acrylsäureamid und Methacrylsäureamid, mittels Radikalinitiatoren in wäßriger Phase in Gegenwart von Emulgatoren und gegebenenfalls weiterer Zusatzstoffe.
2. Repulpierbare Haftklebstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Comonomere e) 0,1 bis 1 Gew.-% Acrylamid und/oder Methacrylamid copolymerisiert werden.
3. Repulpierbare Haftklebstoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Summe der Anteile der Comonomeren c) und d) sowie gegebenenfalls e) nicht mehr als 15 Gew.-% beträgt.
4. Repulpierbare Haftklebstoffe nach Anspruch 1 bis 3, da durch gekennzeichnet, daß die durch Emulsionspolymerisation erhältlichen Copolymerivate eine Glasübergangstemperatur Tg von -55°C bis -15°C aufweisen.
5. Verwendung der repulpierbaren Haftklebstoffe nach Anspruch 1 bis 4 zur Herstellung von Klebebändern und zur Herstellung von repulpierbaren Papieretiketten.

25

30

35

40

45

50

55

60

65